


**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C08F 210/16</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67307</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 29. Dezember 1999 (29.12.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/03810  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. Juni 1999 (02.06.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 27 328.2      19. Juni 1998 (19.06.98)      -DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725 Breunigweiler (DE). JONES, Peter, John, Vaughan [GB/GB]; 25 Manor Court, Wolvis-ton, Billingham, Cleveland, Stockton-on-Tees TW22 5LS (GB). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). HINGMANN, Roland [DE/DE]; Stahlbühlring 54, D-68526 Ladenburg (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE). MARCZINKE, Bernd, Lothar [DE/DE]; Hinter der Kirche 4, D-67354 Heiligenstein (DE). KERSTING, Meinolf [DE/DE]; In den Achen 26, D-67435 Neustadt (DE). MOLL, Ulrich [DE/DE]; Heinrich-Lorenz-Strasse 8, D-67487 St. Martin (DE).	<b>(74) Anwälte:</b> SIEBZEHNÜBL, Florian usw.; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROPYLENE TERPOLYMERS WITH A LOW EXTRACTABLE PORTION  <b>(54) Bezeichnung:</b> PROPEN-TERPOLYMERE MIT GERINGEM EXTRAHIERBAREM ANTEIL  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to propylene terpolymers containing between 80 and 99.5 mol % structural units derived from propylene, between 0.1 and 15 mol % structural units derived from ethene or a C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -1-olefin (I) and between 0.1 and 15 mol % structural units derived from a C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> -1-olefin (II) which differs from the C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -1-olefin (I). The propylene terpolymers contain a proportion of regioregularly '1-2' inserted propylene units corresponding to formula (1) of more than 0.99, have a melting point T <sub>M</sub> , determined on the basis of the differential scanning calorimetry peak maximum, of less than 135 °C and a molar mass (M <sub>w</sub> ) weight average of more than 80,000 g/mol. The xylol-soluble portion (X <sub>L</sub> ) of the propylene terpolymers in weight % corresponds to the inequation (2): X <sub>L</sub> ≤ 1411,21 exp (-0,0591 T <sub>M</sub> [°C]) -0,05.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Propen-Terpolymere mit 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich vom Propen ableiten, 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen oder einem C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -1-Olefin (I) ableiten und 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von einem weiteren, vom C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> -1-Olefin (I) verschiedenen, C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> -1-Olefin (II) ableiten, wobei die Propen-Terpolymere einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propeneinheiten entsprechend der Formel (1), von mehr als 0,99 aufweisen, einen Schmelzpunkt (T <sub>M</sub> ), ermittelt nach dem DSC-Peakmaximum, von weniger als 135 °C und ein Gewichtsmittel der Molmasse (M <sub>w</sub> ) von mehr als 80.000 g/mol besitzen und wobei der xylollösliche Anteil (X <sub>L</sub> ) des Propen-Terpolymers in Gew.-% der folgenden Ungleichung (2): X <sub>L</sub> ≤ 1411,21 exp (-0,0591 T <sub>M</sub> [°C]) -0,05 gehorcht.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Propen-Terpolymere mit geringem extrahierbarem Anteil

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Propen-Terpolymere mit 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich vom Propen ableiten, 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen oder einem C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefin (I) ableiten und 0,1 bis 15 mol-% Struktur-

10 einheiten, die sich von einem weiteren, vom C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefin (I) verschiedenen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-1-Olefin (II) ableiten, wobei die Propen-Terpolymere einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propeneinheiten entsprechend der Formel (1)

15

$$\frac{['1-2']}{['1-2'] + ['2-1'] + ['1-3']} \quad (1)$$

von mehr als 0,99 aufweisen, einen Schmelzpunkt (T<sub>M</sub>), ermittelt nach dem DSC-Peakmaximum, von weniger als 135°C und ein Gewichtsmittel der Molmasse (M<sub>w</sub>) von mehr als 80.000 g/mol besitzen und wobei der xylollösliche Anteil (X<sub>L</sub>) des Propen-Terpolymers in Gew.-% der folgenden Ungleichung (2)

20

$$25 \quad X_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [^{\circ}\text{C}]) - 0,05 \quad (2)$$

gehört.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Propen-Terpolymeren, deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern, die hierbei erhältlichen Folien, Fasern und Formkörper, ferner daraus erhältliche Siegelschichtmaterialien.

30

Mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellte binäre Copolymere des Propens mit Ethen oder einem höheren 1-Olefin als Comonomer eignen sich u.a. gut als Materialien für Siegelschichten (EP-A 668 157, DE-A 19 533 337). Gegenüber mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Siegelschichtmaterialien zeichnen sich die mit Metallocen-Katalysatoren hergestellten binären Copolymere des Propens durch einen sehr regelmäßigen, vom Polymerisationsgrad unabhängigen Comonomereinbau aus, was zur Folge hat, daß sie vergleichsweise geringe extrahierbare Anteile aufweisen. Gleichzeitig sind derartige binäre Copolymere des Propens auch bei niedrigen Schmelzpunkten weniger klebrig als Siegelschichtmaterialien, die mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren erhalten werden, weshalb auch unter technischen Bedingungen die Herstellung von binären

35

40

45

## 2

Copolymeren des Propens mit einem niedrigeren Schmelzpunkt möglich ist. Dies ist deshalb vorteilhaft, da ein niedrigerer Schmelzpunkt üblicherweise niedrigere Siegeltemperaturen erlaubt, wodurch beim Siegelprozeß die Zykluszeiten verringert werden  
5 können. Allerdings ist auch bei den mit Metallocen-Katalysatoren hergestellten, binären Copolymeren des Propens eine Zunahme der extrahierbaren Anteile mit abnehmendem Schmelzpunkt festzustellen. Dies hat zur Folge, daß binäre Copolymere des Propens mit relativ geringem Schmelzpunkt für bestimmte Anwendungsbereiche,  
10 beispielsweise als Siegelschichtmaterialien im Lebensmittelbereich, aufgrund der zu hohen Zahl extrahierbarer Anteile nur eingeschränkt verwendbar sind.

Aus der EP-A 685 498 sind Propen-Terpolymere bekannt, die mit  
15 Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden, wobei hierfür einfache Metallocene ohne Substituenten in  $\alpha$ -Stellung zur Brücke des Metallocen-Komplexes eingesetzt werden. Derartige Propen-Terpolymere zeichnen sich u.a. durch einen Anteil regioirregulärer Propeneinheiten von mehr als 1 % aus [T. Tsutsui et  
20 al., J. Mol. Catalysis 56, 237 (1989)]. Außerdem ist die Menge an extrahierbaren Anteilen, beispielsweise in siedendem Pentan, in diesen Propen-Terpolymeren für einige Anwendungszwecke noch etwas zu hoch.

25 Weiterhin werden in der DE-A 4 317 654 Terpolymere des Propens mit einpolymerisiertem Ethen und But-1-en beschrieben, wobei während der Polymerisation ein geträgerter Metallocen-Katalysator verwendet wird, bestehend aus einem Metallocen-Komplex mit  $\alpha$ -Substituenten, welches mit Hilfe eines Gemisches aus zwei  
30 verschiedenen Alumoxanen aktiviert wird. Derartige Terpolymere des Propens weisen ebenfalls Mengen von extrahierbaren Anteilen auf, die für einige Anwendungsbereiche noch verbesserungsfähig sind.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuhelpen und Terpolymere des Propens zur Verfügung zu stellen, deren extrahierbarer Anteil nochmals verringert ist, die einen niedrigen Schmelzpunkt und eine für die Herstellung von Folien hinreichend hohe Molmasse aufweisen und die ohne große  
40 Änderungen in bestehenden, technischen Verfahren zur Herstellung von Siegelschichtmaterialien eingesetzt werden können.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Propen-Terpolymere gefunden.

## 3

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gefunden. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich ferner auch auf Folien, Fasern und Formkörper und auf Siegelschichtmaterialien aus den erfindungsgemäßen Propen-Terpolymeren.

Die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere weisen 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten auf, die sich vom Propen ableiten, bevorzugt 85 bis 99 mol-%, insbesondere 87 bis 98 mol-%, ferner 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen oder einem C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefin (I) ableiten, bevorzugt 0,5 bis 13 mol-%, insbesondere 0,5 bis 10 mol-%, sowie 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von einem weiteren, von C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefin (I) verschiedenen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-1-Olefin (II) ableiten, bevorzugt 0,3 bis 12 mol-%, insbesondere 0,3 bis 10 mol-%. Die Summe der mol-% ergibt dabei stets 100.

Geeignete C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefine (I) sind u.a. But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en oder Hex-1-en, wobei vorzugsweise But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en verwendet werden.

Unter der Bezeichnung C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-1-Olefine (II) sollen vor allem But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en verstanden werden, wobei But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en besonders bevorzugt eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Propen-Terpolymere enthalten 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen, Pent-1-en oder Hex-1-en ableiten, sowie 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 mol-% Struktureinheiten, die sich von But-1-en ableiten.

Der Schmelzpunkt (T<sub>M</sub>) der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere, ermittelt nach dem DSC-Peakmaximum, beträgt weniger als 135°C, insbesondere weniger als 130°C.

Die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere weisen ferner ein Gewichtsmittel der Molmasse (M<sub>w</sub>) von mehr als 80.000 g/mol, insbesondere von mehr als 150 000 g/mol auf. Das Gewichtsmittel der Molmasse (M<sub>w</sub>) wird hierbei ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere u.a. auch dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propeneinheiten entsprechend der Formel (1)

4

['1-2']

(1)

$$\frac{['1-2']}{['1-2'] + ['2-1'] + ['1-3']}$$

5 von mehr als 0,99 aufweisen. Die regioreguläre '1-2'-Insertion von Propen, sowie die regioirreguläre '2-1'-Insertion und die ebenfalls regioirreguläre '1-3'-Insertion, sind u.a. aus P. Pino et al., Angew. Chemie 92, 869 (1980) oder aus A. Zambelli et al., Macromolecules 21, 617 (1988) bekannt.

10

Die Bestimmung der jeweiligen Anteile der regioregulären '1-2'-Insertion und der regioirregulären '2-1'-Insertion sowie der regioirregulären '1-3'-Insertion erfolgt u.a. durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, wie in A. Zambelli et al., Macromolecules 21, 617

15 (1988) beschrieben.

Die Menge der xylollöslichen Anteil ( $X_L$ ) des erfindungsgemäßen Propen-Terpolymeren in Gew.-% gehorcht der nachfolgenden Ungleichung (2)

20

$$X_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [^{\circ}\text{C}]) - 0,05 \quad (2)$$

wobei  $T_M$  für den Schmelzpunkt der Propen-Terpolymeren in  $^{\circ}\text{C}$  steht.

25 Bevorzugte erfindungsgemäße Propen-Terpolymere weisen ferner eine Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) von weniger als 2,25, speziell von weniger als 2,1 und insbesondere von weniger als 2,0 auf. Die Bestimmung der Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) erfolgt vorzugsweise mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von 1,2,4-Tri-

30 chlorbenzol als Lösungsmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere erfolgt vorzugsweise nach einem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Comonomere in

35 Anwesenheit eines Metallocen-Katalysatorsystems polymerisiert, welches

A) einen anorganischen oder einen organischen Träger,

40 B) mindestens einen Metallocen-Komplex und

C) wenigstens eine metalloceniumionenbildende Verbindung aufweist, wobei aber keine zwei verschiedenen Alumoxane als Komponente C) verwendet werden.

45

Das im ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Metallocen-Katalysatorsystem kann ferner neben den Komponenten A), B) oder C) noch mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten.

Die Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere mit Hilfe derartiger Metallocen-Katalysatorsysteme wird bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C, und bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3.000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 bar, durchgeführt. Bei diesem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren sollen die Verweilzeiten der jeweiligen Reaktionsgemische auf 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere auf 0,7 bis 3,5 Stunden, eingestellt werden. Es können bei der Polymerisation u.a. auch Antistatika sowie Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, mitverwendet werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren (Bulkverfahren) oder in der Gasphase, wobei die gerührte Gasphase bevorzugt ist.

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel oder sogenannte loop-Reaktoren (Schleifenreaktoren), wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln oder loop-Reaktoren verwenden kann (Reaktorkaskade).

Die verwendeten Metallocen-Katalysatorsysteme enthalten als Komponente A) einen anorganischen oder einen organischen Träger. Als anorganischer Träger kann dabei auch ein solches anorganisches Oxid verwendet werden, welches einen pH-Wert, ermittelt nach S.R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York [1977], Seite 130ff, von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 % liegt. Bevorzugt können dabei insbesondere solche anorganischen Oxide eingesetzt werden, deren pH-Wert, d.h. deren negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 2 bis 5,5 zu finden ist.

Es werden als anorganische Träger insbesondere auch solche anorganischen Oxide verwendet, die einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, insbesondere von 20 bis 90 µm, und einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von

0,1 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Partikel. Die Primärpartikel weisen Poren mit einem Durchmesser von insbesondere 0,1 bis 1000 Å auf. Weiterhin sind  
 5 die zu verwendenden anorganischen Oxide u.a. auch noch dadurch charakterisiert, daß sie über Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 1 bis 15  $\mu\text{m}$ , verfügen. Die anorganischen Oxide weisen ferner insbesondere noch ein Porenvolumen von 0,1 bis 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt  
 10 von 1,0 bis 5,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , auf. Derartige feinteilige anorganische Oxide sind u.a. durch Sprühtrocknung von gemahlenen Hydrogelen erhältlich und können auch im Handel bezogen werden.

15

Bevorzugte anorganische Träger sind insbesondere Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems. Als ganz bevorzugtes anorganisches Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat auch Kieselgel ( $\text{SiO}_2$ )  
 20 verwendet.

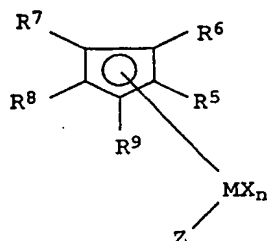
Als Komponente A<sub>1</sub> können auch sogenannte Cogelege, d.h. Gemische von mindestens zwei verschiedenen anorganischen Oxiden, eingesetzt  
 25 werden.

Weiterhin kann die Katalysatorkomponente A<sub>2</sub> auch ein organischer Träger sein, beispielsweise ein thermoplastisches Polymer. Bevorzugte organische Träger sind dabei Polymere von Alk-1-enen, insbesondere Propenhomopolymere oder Propencopolymere, ferner  
 30 Ethenhomopolymere oder Ethencopolymere. Es können auch Polymere des Styrols verwendet werden.

Es werden vorzugsweise pro Gramm Träger, d.h. der Komponente A<sub>1</sub>,  
 35 0,1 bis 10000  $\mu\text{mol}$ , insbesondere 5 bis 200  $\mu\text{mol}$  des Metallocenkomplexes, d.h. der Komponente B<sub>1</sub> eingesetzt.

Als Komponente B<sub>2</sub> enthält das verwendete Metallocen-Katalysatorsystem mindestens einen oder mehrere Metallocenkomplexe. Als  
 40 Metallocenkomplexe eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel (I)

45



(I)

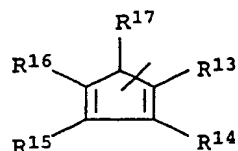
5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 10 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR<sup>10</sup> oder -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>,
- 15 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- wobei
- 20 R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,
- 25 R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benach-
- 30 barte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, welche wiederum mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, einem C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl oder einem C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylrest substituiert sein können oder
- 35 Si(R<sup>12</sup>)<sub>3</sub> mit
- R<sup>12</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,

40

Z

für X oder



steht,

45 wobei die Reste

8

R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup>

5

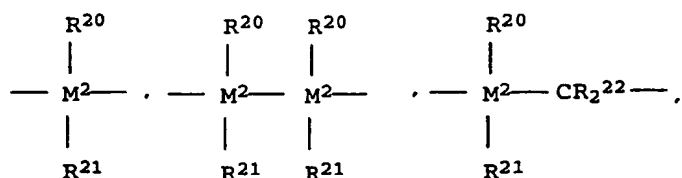
10

Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, welche wiederum mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, einem C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder einem C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylrest substituiert sein können, oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub> mit

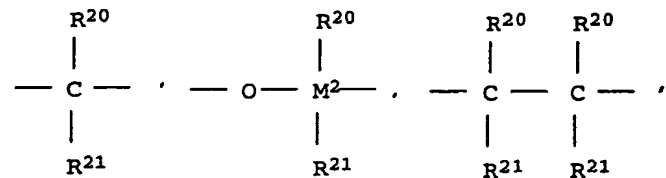
R<sup>18</sup>

C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,

15 oder wobei die Reste R<sup>8</sup> und Z gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>19</sup>-A- bilden, in der

20 R<sup>19</sup>

25



30

= BR<sup>20</sup>, = AlR<sup>20</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>20</sup>,  
= CO, = PR<sup>20</sup> oder = P(O)R<sup>20</sup> ist,

wobei

35

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

45

9

M<sup>2</sup>

Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A

—O—, —S—,  $\text{>NR}^{23}$  oder  $\text{>PR}^{23}$  bedeuten,

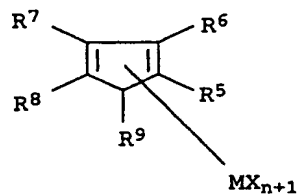
5

mit

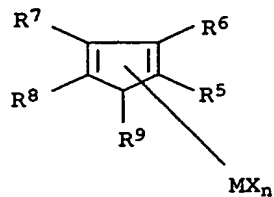
R<sup>23</sup>C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,  
C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R<sup>24</sup>)<sub>3</sub>,10 R<sup>24</sup>Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl,  
das seinerseits mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen sub-  
stituiert sein kann oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl15 oder wobei die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>16</sup> gemeinsam eine Gruppierung -R<sup>19</sup>-  
bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind

20



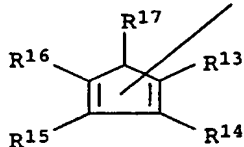
25



30

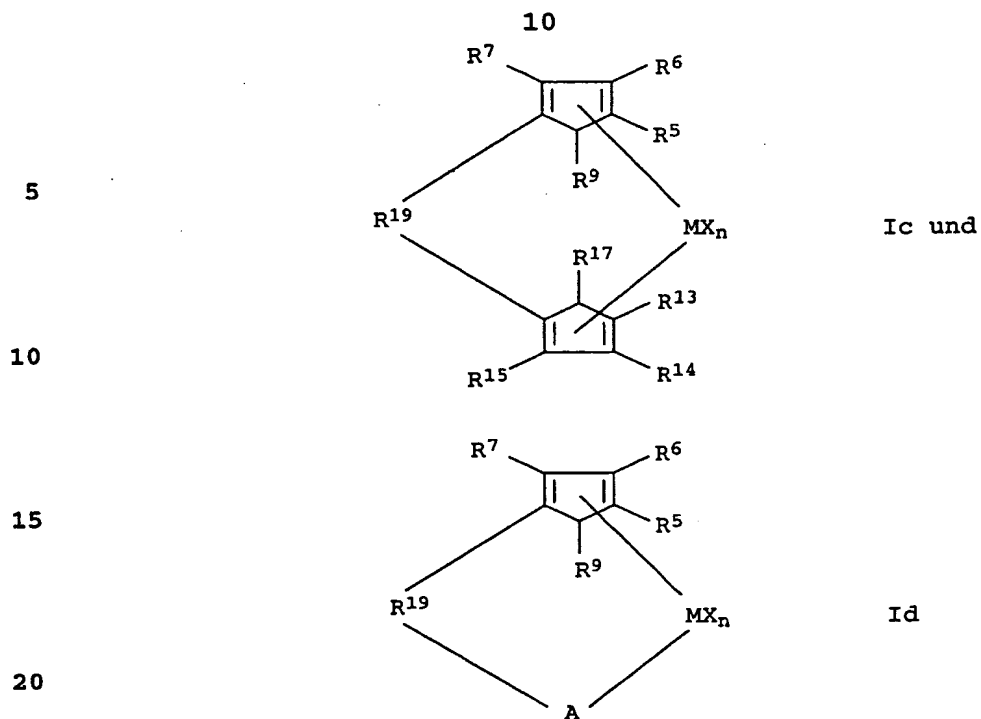
Ib,

35



40

45



bevorzugt.

25 Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

30

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl,

35 n die Zahl 2 und

R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

40 Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl,

45

n die Zahl 2,

11

R<sup>5</sup> bis R<sup>9</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>12</sup>)<sub>3</sub>,

R<sup>13</sup> bis R<sup>17</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>18</sup>)<sub>3</sub>  
bedeuten.

5

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

- 10 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und  
15 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid  
sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders  
geeignet, in denen

20

R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> gleich sind und für Wasserstoff oder  
C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen stehen,

25

R<sup>9</sup> und R<sup>17</sup> gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-,  
Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe  
stehen,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> die Bedeutung

30

R<sup>7</sup> und R<sup>15</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
R<sup>6</sup> und R<sup>14</sup> Wasserstoff  
haben oder zwei benachbarte Reste R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sowie  
R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gemeinsam für 4 bis 18 C-Atome auf-  
weisende cyclische Gruppen stehen,

35

R<sup>19</sup> für  $\begin{array}{c} \text{R}^{20} \\ | \\ \text{--- M}^2 \text{---} \\ | \\ \text{R}^{21} \end{array}$  oder  $\begin{array}{cc} \text{R}^{20} & \text{R}^{20} \\ | & | \\ \text{--- C ---} & \text{C ---} \\ | & | \\ \text{R}^{21} & \text{R}^{21} \end{array}$  steht,

40

M

für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X

für Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen.

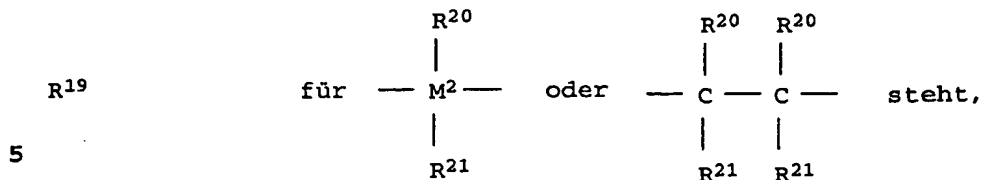
45

## 12

- Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.  
 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 5 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-  
 10 zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-  
 zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 15 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,  
 Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-  
 zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-  
 20 zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 25 Methylphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Diphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
 Diphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid, und  
 Diphenylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid  
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.  
 30  
 Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkonium-  
 dichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-  
 35 dichlorid,  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-  
 dichlorid und  
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-  
 dichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.  
 40  
 Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders  
 geeignet diejenigen zu nennen, in denen

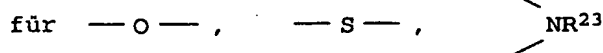
- M für Titan oder Zirkonium,  
 45  
 X für Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen

13



5

A



10 und

$\text{R}^5$  bis  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^9$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  
 $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder  
 $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$  stehen, oder wobei zwei benachbarte  
 Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische  
 Gruppen stehen.

15

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich  
 bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der ent-  
 sprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen  
 mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob  
 oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a.  
 im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370  
 beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe  
 eingesetzt werden.

30

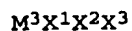
Als Komponente C<sub>j</sub> enthält das im ebenfalls erfindungsgemäßen  
 Verfahren einzusetzende Metallocen-Katalysatorsystem wenigstens  
 ein metalloceniumionenbildende Verbindung, wobei aber keine zwei  
 verschiedenen Alumoxane als Komponente C<sub>j</sub> verwendet werden.

35

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind starke,  
 neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren  
 Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als  
 Kation.

40

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allge-  
 meinen Formel II



II

bevorzugt, in der

45

## 14

M<sup>3</sup> ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

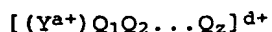
X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup>

5 für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

15 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel III



III

geeignet, in denen

20

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

25 Q<sub>1</sub> bis Q<sub>z</sub>

für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

30

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

35

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

40

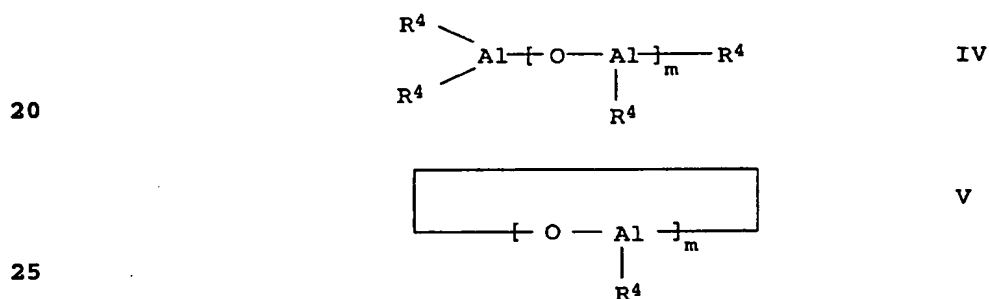
Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen  
45 sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen.

gen, wie sie auch in der WO-A 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO-A 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge der verwendeten metalloceniumionenbildenden Verbindung C) beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex I.

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung C), sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel IV oder V



wobei R<sup>4</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

30

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

35

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

40

Im Metallocen-Katalysatorsystem, welches nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind als metalloceniumionenbildende Verbindung C) keine zwei verschiedenen Alumoxane der allgemeinen Formeln IV oder V vorhanden. Als ver-

45

## 16

schiedene Alumoxane werden dabei solche Alumoxane der allgemeinen Formeln IV oder V angesehen, welche unterschiedliche Reste  $R_4$  aufweisen.

- 5 Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe (Komponente B) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindung (Komponente C) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylol und Toluol, besonders bevorzugt sind.

10

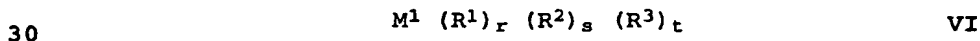
Weiterhin können als Komponente C, Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der

- 15 EP-A 621 279 beschrieben, eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren

20 Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis  $10^6$ :1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis  $10^4$ :1, liegt.

- Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere
- 25 eingesetzte Metallocen-Katalysatorsystem kann als Komponente D, gegebenenfalls noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel VI



in der

- 35  $M^1$  ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

- 40  $R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

45

## 17

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>      Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,  
C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy  
mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und  
6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

5

r      eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

10 s und t      ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die  
Summe r+s+t der Wertigkeit von M<sup>1</sup> entspricht,

enthalten.

15 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel VI sind  
diejenigen bevorzugt, in denen

M<sup>1</sup>      Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

20 R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup>      für C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel VI sind  
n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-  
Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium,

25 Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn die Komponente D<sub>1</sub> eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in  
einer Menge von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1  
(molares Verhältnis von M<sup>1</sup> aus Formel VI zu Übergangsmetall M aus  
30 Formel I) im Katalysatorsystem enthalten.

Die Komponenten A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> und gegebenenfalls D<sub>1</sub> werden zusammen  
als Metallocen-Katalysatorsystem verwendet.

35 Die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere zeichnen sich u.a. durch  
sehr niedrige extrahierbare Anteile bei zugleich niedrigem  
Schmelzpunkt und weiterhin durch eine für die Herstellung von  
Folien hinreichend hohe Molmasse aus. Sie eignen sich u.a. gut  
zur Herstellung von Siegelschichtmaterialien. Allgemein sind sie  
40 zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gut geeignet.

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren, in welchem die be-  
schriebenen Metallocen-Katalysatorsysteme verwendet werden, ist  
u.a. durch einen relativ geringen verfahrenstechnischen Aufwand  
45 und durch eine hohe Produktivität gekennzeichnet.

## Beispiele

## Beispiel 1

## Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators

5

## a) Herstellung des Trägermaterials

1000 g Kieselgel (SG 332, Teilchendurchmesser 50 µm, Fa. Grace; 8 Stunden bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurden in 5 l Toluol unter Stickstoff (N<sub>2</sub>)-Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7,75 l (6,83 kg) 1,53 molare Methylaluminoxan(MAO)Lösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Danach wurde 7 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen zweimal mit je 2,5 l Toluol gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

## b) Beladung mit dem Metallocenkomplex

1 kg des unter a) hergestellten MAO beladenen Kieselgels wurde in einem evakuierten Gefäß vorgelegt. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 5,8 g (10 mmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenzindenyl)zirkondichlorid in 1,32 l 1,53 molarer MAO-Lösung (Toluol) zugegeben. Nach dem Druckausgleich mit N<sub>2</sub> wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur durchmischt. Dann wurde, zunächst bei 20°C, die Hauptmenge Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert (bis kein Lösungsmittel mehr übergang). Anschließend wurde die Temperatur in 5°C Schritten auf 55°C erhöht und der Katalysator solange getrocknet, bis er als oranges, gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

## Vergleichsbeispiel A

## Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

35

In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 4500 g flüssigen Propens und ca. 25 g flüssigen 1-Butens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 697 mg des in Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propen/1-Buten-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelas-

sen. Es wurden 635 g Polymergries erhalten (Produktivität: 911 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die  
5 nachfolgende Tabelle Auskunft.

#### Vergleichsbeispiel B

Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

10 Das Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß jetzt 659 mg Trägerkatalysator und 50 g 1-Buten eingesetzt wurden. Es wurden 515 g Polymergries erhalten (Produktivität: 781 g Copolymer/g Katalysator).

15 Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

#### Vergleichsbeispiel C

Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

20

Das Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 592 mg Trägerkatalysator und 100 g 1-Buten eingesetzt wurden. Es wurden 550 g Polymergries erhalten (Produktivität: 929 g Copolymer/g Katalysator).

25

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

#### Vergleichsbeispiel D

30 Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

Das Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 634 mg Trägerkatalysator und 250 g 1-Buten eingesetzt wurden. Es wurden 395 g Polymergries erhalten (Produktivität: 623 g Copolymer/g Katalysator).

35

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

#### 40 Vergleichsbeispiel E

Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 1020 mg des im Beispiel 1 hergestellten

## 20

Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 47 g Ethen  
5 zudosiert, d.h. insgesamt 70 g (2 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2020 g Polymergries erhalten (Produktivität: 1980 g Copolymer/g Katalysator).

10

Bei Stadis® 450 von DuPont handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Produkt in Form einer Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO<sub>2</sub>, sowie Dec-1-en.

15

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

## Vergleichsbeispiel F

20 Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung  
25 (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 1033 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der  
30 Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 70 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 105 g (3 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2280 g Polymergries erhalten  
35 (Produktivität: 2207 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

40 Vergleichsbeispiel G

Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in  
45 Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 994 mg des im Beispiel 1 hergestellten

## 21

Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 93 g Ethen

5 zudosiert, d.h. insgesamt 140 g (4 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2230 g Polymergries erhalten (Produktivität: 2243 g Copolymer/g Katalysator).

10

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel H

## 15 Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung

20 (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 973 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der

25 Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 117 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 175 g (5 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2180 g Polymergries erhalten

30 (Produktivität: 2240 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

## 35 Beispiel 2

Erfindungsgemäße Herstellung von Propen/Ethen/But-1-en-Terpolymeren

In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol

40 Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) wurden 2000 g flüssigen Propens, 40 g 1-Buten (2 Gew.-%) und 40 g Ethen (2 Gew.-%) eindosiert. Dann wurden bei Raumtemperatur 790 mg des im Beispiel 1 hergestellten

45 Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Nach Ablauf der

Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Monomergemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 680 g Polymergries erhalten (Produktivität: 860 g Terpolymer/g Katalysator). Der Anteil der 5 regioregulären '1-2'-insertierten Propeneinheiten im erhaltenen Terpolymer entsprechend der Formel (1) beträgt 99,28.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

10

#### Beispiel 3

Erfindungsgemäße Herstellung von Propen/Ethen/But-1-en-Terpolymeren

- 15 In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) wurden 2000 g flüssigen Propens und 40 g 1-Buten (2 Gew.-%) eindosiert. Dann wurden bei Raumtemperatur 20 815 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 27 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 25 40 g (2 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Monomergemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1120 g Polymergries erhalten (Produktivität: 1370 g Terpolymer/g Katalysator). Der Anteil der regioregulären '1-2'-in- 30 sertierten Propeneinheiten im erhaltenen Terpolymer entsprechend der Formel (1) liegt bei 99,24.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

35

#### Beispiel 4

Erfindungsgemäße Herstellung von Propen/But-1-en/Hex-1-en-Terpolymeren

- 40 In einem trockenen, N<sub>2</sub> gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) wurden 2000 g flüssigen Propens, 40 g 1-Buten (2 Gew.-%) und 40 g 1-Hexen (2 Gew.-%) eindosiert. Dann 45 wurden bei Raumtemperatur 905 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und

## 23

90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Monomergemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 543 g Polymergries erhalten 5 (Produktivität: 600 g Terpolymer/g Katalysator). Der Anteil der regioregulären '1-2'-insertierten Propeneinheiten im erhaltenen Terpolymer entsprechend der Formel (1) liegt bei 99,12.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die 10 nachfolgende Tabelle Auskunft.

## Vergleichsbeispiel I

Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators (analog DE-A 4 317 654)

15

## a) Herstellung des Trägermaterials

Zu einer Suspension von 20,2 g Kieselgel (Fa. Grace, SG 332, Teilchendurchmesser 20 bis 45 µm) in 200 ml Heptan wurden bei 20 Raumtemperatur im Laufe von 30 Minuten 56 ml einer Lösung von 6,4 g Triethylaluminium in 48 ml Heptan zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf 44°C an. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum bis zur Riesel- 25 fähigkeit des Trägermaterials getrocknet.

## b) Herstellung der geträgerten Metallocenkomponente

Zu 50 µmol Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzo[e]-indenyl)zirkon- 30 dichlorid (29 mg) in 20 ml Toluol wurden 13,1 ml (20 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. WITCO GmbH) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 g des Trägermaterials zugegeben und weiter 30 Minuten gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Laufe von 4 Stunden 35 am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gut rieselfähiges Katalysatorpulver.

## Vergleichsbeispiel J

Herstellung eines Propen/Ethen/But-1-en-Terpolymeren (analog 40 DE-A 4 317 654)

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10 l Autoklaven wurden nacheinander 50 g Polypropylengrieß und 4,8 ml Triethylaluminium (1-molare Lösung in Heptan) gegeben und 15 Minuten 45 gerührt. Anschließend wurden 1,5 g des Trägerkatalysators im Stickstoff-Gegenstrom in den Autoklaven gefüllt und dieser verschlossen. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min wurde auf

24

70°C aufgeheizt und gleichzeitig der Innendruck stufenweise durch Zufuhr von gasförmigem Propen bis zum Enddruck von 28 bar erhöht. Anschließend wurde bei einem Druck von 28 bar und 70°C über eine geeignete Verhältnisregelung ein gasförmiges Gemisch aus Propen, 5 Ethen und But-1-en eingeleitet, wobei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propen, Ethen und But-1-en 25:1:0,65 betrug. Die Polymerisation wurde unter ständigem Rühren bei 28 bar und 70°C im Laufe von 1,5 Stunden durchgeführt. Hierbei wurden die verbrauchten Monomere kontinuierlich ersetzt.

10

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Produkt im N<sub>2</sub>-Strom ausgetragen. Die Produktivität (g Terpolymer/g Katalysator) lag bei 3970.

15

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

	Comonomer- gehalt	Schmelzpunkt T <sub>M</sub>	Xylollösliche Anteile X <sub>L</sub>	Molmasse Gewichtsmittel M <sub>w</sub>	Polydisper- sität
	[mol-%]	[°C]	[Gew.-%]	[g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Vergl.beispiele A	0,3 [C <sub>4</sub> ]	144,9	0,96	413000	2,5
B	0,6 [C <sub>4</sub> ]	143,2	0,98	414000	2,4
C	2,0 [C <sub>4</sub> ]	141,5	1,00	340000	2,3
D	3,1 [C <sub>4</sub> ]	134,7	1,50	455000	2,3
E	0,5 [C <sub>2</sub> ]	133,9	0,50	210000	2,06
F	1,0 [C <sub>2</sub> ]	131,5	0,70	197000	2,05
G	1,6 [C <sub>2</sub> ]	128,9	1,0	209000	1,80
H	2,4 [C <sub>2</sub> ]	122,9	3,4	192000	1,80
Erfind. Beispiele 2	2,6 [C <sub>2</sub> ] 0,5 [C <sub>4</sub> ]	119,4	0,6	232500	1,70
3	2,2 [C <sub>2</sub> ] 0,4 [C <sub>4</sub> ]	122,8	0,5	247500	1,70
4	3,5 [C <sub>4</sub> ] 1,1 [C <sub>6</sub> ]	124,4	0,3	339060	1,84
Vergl.beispiel J	4,3 Gew.-% [C <sub>2</sub> ] 1,9 Gew.-% [C <sub>4</sub> ]	109	11,0		

Die in dieser Tabelle aufgeführten Eigenschaften wurden folgendermaßen bestimmt.

- 5 Comonomergehalt: über  $^{13}\text{C}$ -NMR  
 Schmelzpunkt ( $T_M$ ): mittels DSC (differential scanning calorimetry)

Xylollösliche Anteile:

- 10 In einen 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurden 500 ml destilliertes Xylol (Isomerengemisch) eingefüllt und auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Polymere eingefüllt, anschließend auf den Siedepunkt des Xylols  
 15 erhitzt und 60 min am Rückfluß gehalten. Anschließend wurde die Wärmezufuhr abgebrochen, innerhalb von 20 min mit einem Kältebad auf 5°C abgekühlt und dann wieder auf 20°C erwärmt. Diese Temperatur wurde für 30 min gehalten. Das ausgefallene Polymerisat wurde abfiltriert und von dem Filtrat exakt 100 ml in einen  
 20 vorher tarierten 250-ml-Einhalbskolben gefüllt. Daraus wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde der verbleibende Rückstand im Vakuumtrockenschrank bei 80°C/200 Torr 2 Stunden lang getrocknet. Nach dem Erkalten wurde ausgewogen.

- 25 Der xylollösliche Anteil ergibt sich aus

$$30 \quad X_L = \frac{g \times 500 \times 100}{G \times V}$$

$X_L$  = xylollöslicher Anteil in %

$g$  = gefundene Menge

$G$  = Produkteinwaage

- 35  $V$  = Volumen der eingesetzten Filtratmenge

Molmasse (Gewichtsmittel)  $M_w$ : mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)

- 40 Polymerdispersität  $M_w/M_n$ : mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)

- In der beiliegenden Figur, die den xylollöslichen Anteil  $X_L$  (Gew.-%) in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt wiedergibt, ist dargestellt, daß die erfindungsgemäßen Beispiele 2, 3 und 4 im Gegen-  
 45 satz zu den Vergleichsbeispielen A, B, C, D, E, F, G, H und J zu

Terpolymeren führen, deren xylollöslicher Anteil  $X_L$  die Ungleichung

$$X_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [^{\circ}\text{C}]) - 0,05 \quad (2)$$

5

erfüllt, d.h. die entsprechenden Werte liegen unterhalb der eingezeichneten Kurve.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Propen-Terpolymere mit 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten,  
 5 die sich vom Propen ableiten, 0,1 bis 15 mol-% Struktur-  
 einheiten, die sich von Ethen oder einem C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefin (I)  
 ableiten und 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von  
 10 einem weiteren, vom C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-1-Olefin (I) verschiedenen,  
 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-1-Olefin (II) ableiten, wobei die Propen-Terpolymere  
 einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propen-  
 einheiten entsprechend der Formel (1)

$$\frac{['1-2']}{['1-2'] + ['2-1'] + ['1-3']} \quad (1)$$

- von mehr als 0,99 aufweisen, einen Schmelzpunkt (T<sub>M</sub>), ermit-  
 telt nach dem DSC-Peakmaximum, von weniger als 135°C und ein  
 Gewichtsmittel der Molmasse (M<sub>w</sub>) von mehr als 80.000 g/mol  
 20 besitzen und wobei der xylollösliche Anteil (X<sub>L</sub>) des Propen-  
 Terpolymers in Gew.-% der folgenden Ungleichung (2)

$$X_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [^\circ\text{C}]) - 0,05 \quad (2)$$

- 25 gehorcht.

2. Propen-Terpolymere nach Anspruch 1, welche eine Poly-  
 dispersität (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) von weniger als 2,25 aufweisen.
- 30 3. Propen-Terpolymere nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend  
 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen,  
 Pent-1-en oder Hex-1-en ableiten und 0,1 bis 15 mol-%  
 Struktureinheiten, die sich von But-1-en ableiten.
- 35 4. Propen-Terpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend  
 0,1 bis 10 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen,  
 Pent-1-en oder Hex-1-en ableiten und 0,1 bis 8 mol-%  
 Struktureinheiten, die sich von But-1-en ableiten.
- 40 5. Propen-Terpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, welche ein  
 Gewichtsmittel der Molmasse (M<sub>w</sub>) von mehr als 150 000 g/mol  
 und eine Polydispersität (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) von weniger als 2,1  
 aufweisen.

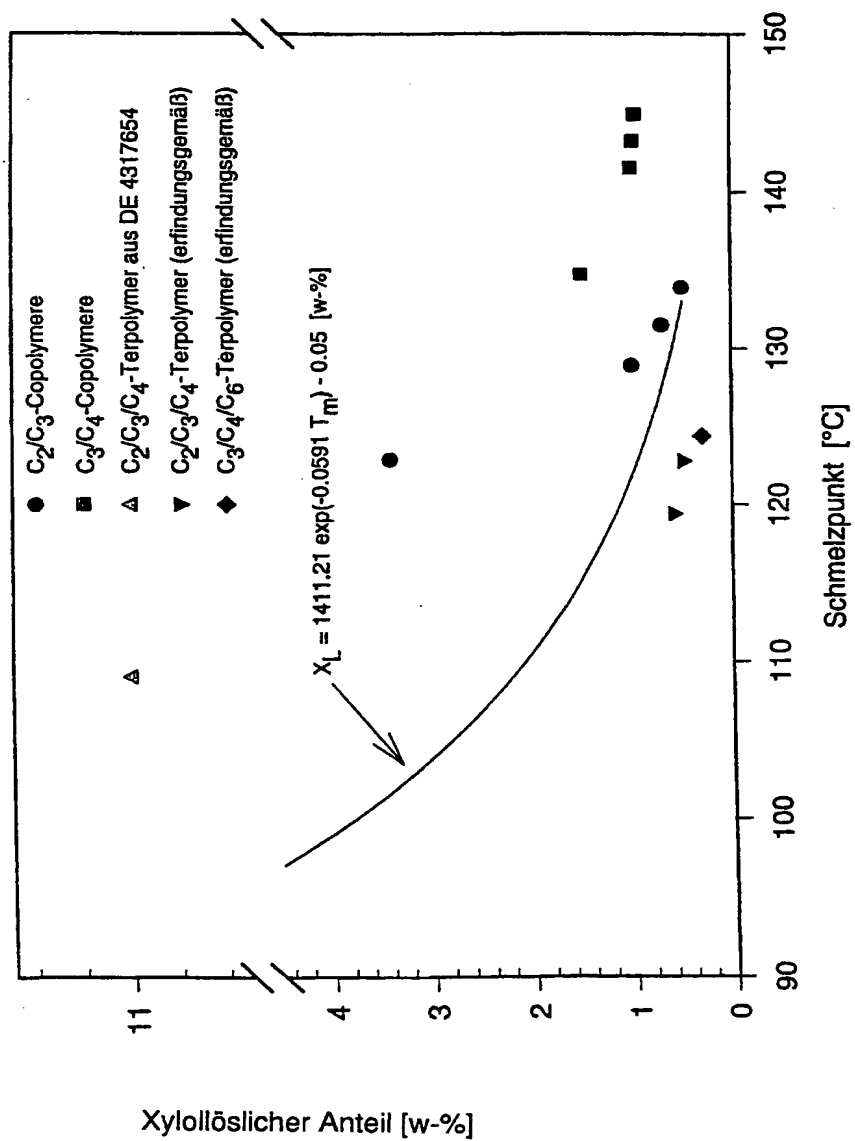
6. Verfahren zur Herstellung von Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Comonomere in Anwesenheit eines Metallocen-Katalysatorsystems polymerisiert, welches
- 5 A) einen anorganischen oder einen organischen Träger,
- B) mindestens einen Metallocenkomplex und
- 10 C) wenigstens eine metalloceniumionenbildende Verbindung aufweist, wobei aber keine zwei verschiedenen Alumoxane als Komponente C) verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das verwendete Metallocen-Katalysatorsystem neben den Komponenten A), B) und C) noch
- 15 mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems enthält.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, wobei als Metallocenkomplex ein Komplex des Titans, Zirkoniums oder Hafniums verwendet wird.
9. Verwendung der Propen-Terpolymere gemäß den Ansprüchen 1 bis
- 25 5 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.
10. Folien, Fasern oder Formkörper, erhältlich aus den Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.
- 30 11. Siegelschichtmaterialien, erhältlich aus den Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.

35

40

45

Figur



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/03810

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08F210/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 803 352 A (BASF AG) 29 October 1997 (1997-10-29) claims 1,3,6-10 page 2, line 50 -page 3, line 9 page 3, line 42 -page 4, line 2 page 4, line 8 - line 42 ---	1-11
A	US 4 692 379 A (KEUNG JAY K ET AL) 8 September 1987 (1987-09-08) claims 1,15-20,22 column 3, line 43 - line 60 column 4, line 43 - line 61 ---	1-11
A	WO 94 28039 A (BASF AG ;KERSTING MEINOLF (DE); LANGHAUSER FRANZ (DE); KERTH JUERG) 8 December 1994 (1994-12-08) claims 1-3,6-8,10,12,13 page 10, line 41 -page 11, line 44 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 October 1999		Date of mailing of the international search report 14/10/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03810

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0803352 A	29-10-1997	DE 19615952 A	23-10-1997
US 4692379 A	08-09-1987	AT 98932 T	15-01-1994
		AU 598740 B	05-07-1990
		AU 6102786 A	02-04-1987
		BR 8604657 A	09-06-1987
		CA 1248439 A	10-01-1989
		DE 3689435 D	03-02-1994
		DE 3689435 T	14-04-1994
		EP 0217598 A	08-04-1987
		HK 54796 A	03-04-1996
		JP 1907778 C	24-02-1995
		JP 6037107 B	18-05-1994
		JP 62073941 A	04-04-1987
WO 9428039 A	08-12-1994	DE 4317654 A	01-12-1994
		DE 59402454 D	22-05-1997
		EP 0700406 A	13-03-1996
		ES 2100072 T	01-06-1997
		JP 8510492 T	05-11-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 99/03810

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08F210/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 803 352 A (BASF AG) 29. Oktober 1997 (1997-10-29) Ansprüche 1,3,6-10 Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 9 Seite 3, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 2 Seite 4, Zeile 8 - Zeile 42 ----	1-11
A	US 4 692 379 A (KEUNG JAY K ET AL) 8. September 1987 (1987-09-08) Ansprüche 1,15-20,22 Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 60 Spalte 4, Zeile 43 - Zeile 61 ----	1-11
A	WO 94 28039 A (BASF AG ;KERSTING MEINOLF (DE); LANGHAUSER FRANZ (DE); KERTH JUERG) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) Ansprüche 1-3,6-8,10,12,13 Seite 10, Zeile 41 -Seite 11, Zeile 44 -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. ,en, die zur selben Patentfamilie gehören

Intr.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0803352 A	29-10-1997	DE 19615952 A	23-10-1997
US 4692379 A	08-09-1987	AT 98932 T	15-01-1994
		AU 598740 B	05-07-1990
		AU 6102786 A	02-04-1987
		BR 8604657 A	09-06-1987
		CA 1248439 A	10-01-1989
		DE 3689435 D	03-02-1994
		DE 3689435 T	14-04-1994
		EP 0217598 A	08-04-1987
		HK 54796 A	03-04-1996
		JP 1907778 C	24-02-1995
		JP 6037107 B	18-05-1994
		JP 62073941 A	04-04-1987
WO 9428039 A	08-12-1994	DE 4317654 A	01-12-1994
		DE 59402454 D	22-05-1997
		EP 0700406 A	13-03-1996
		ES 2100072 T	01-06-1997
		JP 8510492 T	05-11-1996